

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО КОКСА С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ В УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ

Е.А. Фарберова, А.С. Максимов, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов, Е.А. Тиньгаева, В.А. Стрелков

Елена Абрамовна Фарберова, Андрей Сергеевич Максимов, Елена Александровна Тиньгаева *

Кафедра химии и биотехнологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет. Комсомольский просп., 29, Пермь, Российская Федерация, 614990
E-mail: elenafarb@gmail.com, htb03_starosta@rambler.ru, teengaeva@mail.ru *

Антон Сергеевич Ширкунов, Валерий Германович Рябов, Василий Александрович Стрелков

Кафедра химической технологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет. Комсомольский просп., 29, Пермь, Российская Федерация, 614990
E-mail: sas@pstu.ru, rvg@pstu.ru, vasia.str@yandex.ru

В настоящей работе проведены исследования получения дробленых активных углей на основе промышленного нефтяного кокса марки КЭЛ (кокс с повышенным содержанием летучих веществ), полученного методом замедленного коксования. Получение активных углей велось путем предварительной термообработки (карбонизации) кокса при температуре 500-800 °С с последующей активацией в среде водяного пара при температуре 800-900 °С. В работе также проведены исследования влияния пропитки исходного кокса водными растворами химических активаторов (гидроксид натрия, карбонат калия, ортофосфорная кислота) на эффективность термообработки и характеристики пористой структуры получаемого сорбента. Применение в качестве активирующего агента гидроксида натрия способствует повышению реакционной способности образца, но при этом микропористая структура не развивается. Использование в качестве активирующего раствора карбоната калия и повышение температуры карбонизации до 800 °С вызывает возрастание степени обгара от 28 до 44 %. Однако, активация полученных карбонизатов перегретым водяным паром приводит к выгоранию образцов на 97-98 % из-за резкого увеличения реакционной способности. Исследования показали, что дробленный активный уголь, полученный на основе кокса с повышенным содержанием летучих веществ путем предварительной пропитки водным раствором ортофосфорной кислоты (концентрация 17 мас.%), фильтрации и высушивания, с последующей карбонизацией при температуре 800 °С в инертной атмосфере и активацией в среде водяного пара при температуре 850-900 °С, обладает достаточно высокой удельной поверхностью микропор (до 430 м²/г) и другими характеристиками пористой структуры. Таким образом, предложенный метод может служить одним из путей расширения квалифицированного использования нефтяного кокса.

Ключевые слова: нефтяной кокс, активный уголь, углеродсодержащий материал, карбонизация, активация, пористая структура, степень обгара

Для цитирования:

Фарберова Е.А., Максимов А.С., Ширкунов А.С., Рябов В.Г., Тиньгаева Е.А., Стрелков В.А. Исследование возможности переработки нефтяного кокса с повышенным содержанием летучих веществ в углеродные сорбенты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 92–99

For citation:

Farberova E.A., Maximov A.S., Shirkunov A.S., Ryabov V.G., Tingaeva E.A., Strelkov V.A. Research of possibility of processing petroleum coke with increased volatile substances into activated carbons. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 4. P. 92–99

RESEARCH OF POSSIBILITY OF PROCESSING PETROLEUM COKE WITH INCREASED VOLATILE SUBSTANCES INTO ACTIVATED CARBONS

E.A. Farberova, A.S. Maximov, A.S. Shirkunov, V.G. Ryabov, E.A. Tingaeva, V.A. Strelkov

Elena A. Farberova, Andrey S. Maximov, Elena A. Tingaeva *

Department of Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University, Komsomolsky ave., 29, Perm, 614990, Russia

E-mail: elenafarb@gmail.com, htb03_starosta@rambler.ru, teengaeva@mail.ru *

Anton S. Shirkunov, Valeriy G. Ryabov, Vasilij A. Strelkov

Department of Chemical Engineering, Perm National Research Polytechnic University. Komsomolsky ave., 29, Perm, 614990, Russia

E-mail: sas@pstu.ru, rvg@pstu.ru, vasia.str@yandex.ru

In present work, study to obtain granulated active carbon based on industrial petroleum coke of the CEL grade (coke with an increased content of volatile substances) produced in delayed coking unit have been conducted. The production of activated carbons was carried out by preliminary carbonization of coke at a temperature of 500-800 °C, followed by activation in a water vapor atmosphere at a temperature of 850-900 °C. In addition, tests were carried out on the effect of impregnation of the initial coke with aqueous solutions of chemical activators (sodium hydroxide, potassium carbonate, phosphoric acid) on the efficiency of heat treatment and characteristics of the porous structure of the resulting sorbent. The use of sodium hydroxide as an activating agent increases the reactivity of the sample, but the microporous structure does not develop. Using potassium carbonate as the activating solution and increasing the carbonization temperature to 800 °C causes an increase in the degree of burning from 28 to 44 %. However, activation of the resulting carbonizates with superheated steam leads to a 97-98 % burn-out of the samples due to a sharp increase in reactivity. It was shown that activated carbon obtained on the base of petroleum coke with an increased content of volatile substances by preliminary impregnation with an aqueous solution of phosphoric acid (concentration 17 wt. %), filtration and drying, followed by carbonization at a temperature of 800 °C in an inert atmosphere and activation in water vapor medium at a temperature of 850-900 °C has a sufficiently high specific surface of micropores (up to 430 m²/g) and other characteristics of the porous structure. Thus, the proposed method can serve as one of the ways to expand the qualified use of petroleum coke.

Key words: petroleum coke, activated carbon, carbon material, carbonization, activation, porous structure, activated carbon recovery rate

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время мировая экономика ориентирована на развитие процессов, углубляющих переработку нефти. Несмотря на то, что ряд передовых предприятий реализует практически безотходные технологии переработки нефти, по средней глубине переработки, составляющей 74%, Россия уступает многим развитым странам [1].

Одним из наиболее эффективных способов углубления переработки нефти является производство нефтяных коксов на установках замедленного коксования, поскольку данный процесс позволяет перерабатывать практически любые виды нефтяных остатков (гудроны, полугудроны, смолы пиролиза, крекинг-остатки, экстракты селективной

очистки, асфальты, и др.) с получением фракций моторных топлив и нефтяного кокса [2, 3]. Нефтяной кокс широко применяется в различных отраслях промышленности. Более 90% кокса потребляет алюминиевая промышленность, где кокс служит восстановителем (анодная масса) при выплавке алюминия из алюминиевых руд [4]. Вторым крупным потребителем нефтяного кокса является электродная промышленность (для производства конструкционного графита и электродов, в том числе для сталеплавильных печей). Также нефтяной кокс применяется в химической промышленности, например, для получения карбидов, в производстве абразивных материалов и ферросплавов, огнеупорных материалов [5]. Низкосортные нефтяные

кокс, имеющие высокие теплоты сгорания, применяются в качестве топлива.

Кроме вышеперечисленных, важной областью применения пористых материалов на основе нефтяных коксов может являться использование их в качестве сорбентов и носителей катализаторов [6]. В настоящее время сорбционные активные углеродные материалы в основном производятся из углеродсодержащих материалов минерального и органического происхождения: древесный уголь, каменноугольный кокс, бурый уголь, торф, скорлупа кокосовых орехов и грецкого ореха, косточковые растения и другие [7-9]. Также встречаются работы, в которых в качестве исходного сырья для получения активных углей предлагается использовать углеродсодержащие материалы нефтяного происхождения [10].

При различных способах воздействия на сырье (например, введение присадок, изменение температуры и скорости нагрева) структура его подвергается контролируемой перестройке [11-13]. Возможность регулирования размеров элементов дисперсной системы сырья коксования и самого кокса является основой получения продукта с заданными свойствами и структурой.

Исследования в области разработки методов модифицирования нефтяных коксов с целью получения сорбционных углеродных материалов в настоящее время актуальны и позволят расширить возможности квалифицированного применения нефтяных остатков.

В настоящей работе в качестве объекта исследования использован промышленный нефтяной кокс марки КЭЛ (кокс с повышенным содержанием летучих веществ), полученный методом замедленного коксования. Характеристики представительного образца исходного кокса приведены в табл. 1.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование фазового состава коксов проводилось на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000, в результате была определена их степень кристалличности. Обработка рентгенограмм проводилась в программном обеспечении «Crystallinity Calculation, Shimadzu Corporation» с учетом площадей кристаллической и аморфной составляющей. Для изучаемых образцов степень кристалличности составила $12,27 \pm 0,61$ %, что является сравнительно низким значением.

Характеристики пористой структуры получаемых образцов сорбента определяли с использованием анализатора сорбции газов Quantachrome

NOVA-1200e путем адсорбции азота при температуре его конденсации.

Термический анализ выполнялся на приборе для синхронного термического анализа Netzsch STA 449C Jupiter в интервале температур 40-1000 °С как в инертной среде (аргон), так и в окислительной (воздух).

Таблица 1

Характеристика исходного нефтяного кокса марки КЭЛ

Table 1. Characteristics of initial petroleum coke of CEL grade

Показатель	Фракция	
	3,5-2,0 мм	2,0-1,0 мм
Массовая доля воды, % при 100 °С	0,26	0,26
	0,34	0,34
Массовая доля воды, % при 200 °С		
Массовая доля зольных компонентов, %	0,22	
Массовая доля серы, %	3,46	
Степень кристалличности, %	12,27 ± 0,61	
Истинная плотность, г/см ³	1,3746	1,3748
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,1175	1,1089
Пористость, %	18,70	19,34
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,1673	0,1743
Предельный объем сорбционного пространства, см ³ /г	-	0,0119
Удельная площадь поверхности, м ² /г	4,62	
Выход летучих веществ, мас. %	10,03	
Итоговая потеря массы при нагреве до 1000 °С, мас. %	12,27	
Прочность статическая, Н	10,59 ± 2,82	
Прочность при истирании, %	86,1	

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По термограмме образца КЭЛ в инертной среде (аргон) (рис. 1) установлено, что основная потеря массы происходит на интервале температур 400-700 °С, что указывает на более раннее и активное разложение остаточных углеводородов кокса с образованием летучих веществ (также вероятно и большее содержание задержанных пористой структурой кокса газойлевых фракций, начинающих испаряться после 350 °С). Сравнительно малая потеря массы (12,27%) должна быть недостаточна для развития значимой пористой структуры, поэтому получение сорбента путем газовой активации в инертной среде для данного кокса также маловероятно.

При нагреве в окислительной среде (воздух), начиная с температуры 450 °С, идет плано-

мерная потеря массы из-за реакции горения, что соответствует началу экзотермического пика. Потеря массы при нагреве до 1000 °С кокса КЭЛ составила 60,64%. Такие результаты указывают на достаточную долю обгара для развития высокой сорбционной поверхности при высокотемпературной активации в окислительной среде (например, в атмосфере водяного пара или CO₂).

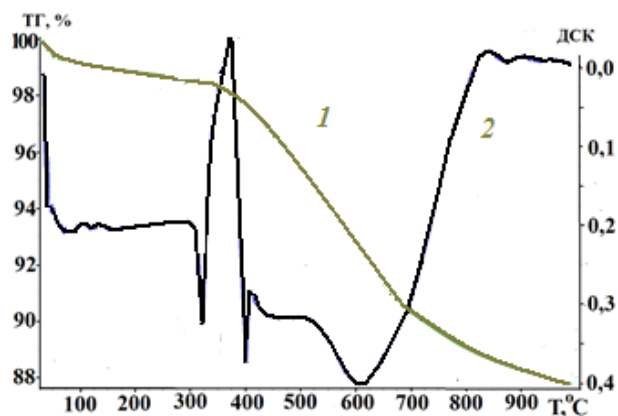


Рис. 1. Дериватограмма образца кокса марки КЭЛ в атмосфере аргона: 1- кривая ТГ; 2 - кривая ДТА
Fig. 1. Derivatogram of CEL grade coke sample in argon atmosphere: 1-TG curve; 2- DTA curve

Для улучшения развития пористой структуры получаемого активного угля перед стадией активации проводили термическую модификацию (карбонизацию) образцов нефтекокса – выдерживание образца кокса при температуре 500-700 °С в муфельной печи в закрытой емкости без доступа воздуха в течение заданного времени (1-3 ч). Карбонизация обеспечивает удаление летучих веществ и образование первоначальной пористости, которая в дальнейшем развивается на основной стадии активации. Эффективность процесса карбонизации оценивали по потере массы образца кокса. При этом фиксировали остаточное содержание в нем серы. Результаты карбонизации показали, что при уменьшении массы кокса от 13,8 до 18,1% содержание серы практически остается на одном уровне (от 3,30 до 3,43 мас. %). Можно предположить, что процессы разложения при температурах до 700 °С не затрагивают серосодержащие функциональные группы в коксе (как правило, в данном случае сера входит в гетероциклы в конденсированных ароматических структурах).

Предварительно карбонизованные в разных условиях образцы нефтяного кокса подвергали активации в среде перегретого водяного пара при температуре 800-900 °С. В табл. 2 представлены условия процессов карбонизации и активации образцов нефтекокса, а также характеристики

пористой структуры активированных продуктов. Наиболее развитой пористой структурой обладает образец сорбента, полученного при карбонизации исходного кокса в течение 3-х ч с последующей активацией в течение 80 мин. Однако выход готового продукта составил всего 20,7% (с учетом потерь при карбонизации).

Таблица 2

Характеристики пористой структуры образцов активированных углеродных материалов на основе кокса марки КЭЛ

Table 2. Characteristics of porous structure of samples of activated carbon materials based on coke of CEL grade

Параметры	Значения при различном режиме термообработки образцов			
	800 °С, 45 мин	800 °С, 90 мин	800 °С, 150 мин	700 °С, 3 ч
Режим карбонизации	-	-	-	700 °С, 3 ч
Режим активации	800 °С, 45 мин	800 °С, 90 мин	800 °С, 150 мин	800 °С, 80 мин
Степень обгара при активации, %	22,5	26,8	63,3	74,8
Удельная площадь поверхности по БЭТ, м ² /г	122,7	171,4	190,3	299,0
Площадь поверхности микропор по методу Дубинина-Радушкевича, м ² /г	144,7	198,2	217,5	351,0
Предельный объем адсорбционного пространства, см ³ /г	0,0684	0,0913	0,0978	0,1873
Объем микропор, см ³ /г	0,0514	0,0704	0,0673	0,1249
Полуширина микропор по методу Дубинина-Радушкевича, нм	0,79	0,70	0,77	0,81
Характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль	16,53	18,65	16,84	16,49

Характеристики углеродных сорбентов зависят не только от природы исходного вещества, но и от условий активации. Однако если процесс активации проводить в оптимальных условиях, то влияние сырьевых различий в значительной мере нивелируется. Существенное влияние на свойства активных углей оказывают предварительная обработка их химическими веществами. Установлено, что некоторые химические вещества активно воздействуют на органическую массу угля и приводят к более глубокой ее термической деструкции, увеличению скорости процесса, снижению темпера-

туры интенсивного газовыделения. Предполагается, что присутствие в органической массе угля функциональных групп, стабильных радикалов и фрагментов, обладающих электронодонорными или электроноакцепторными свойствами, определяют возможность протекания взаимодействия углеводородной части угля с неорганическими веществами. Такие реакции, вероятно, могут привести к изменению прочности связей в надмолекулярной и молекулярной структурах углей и, соответственно, к ее дестабилизации. Характер и роль подобного взаимодействия, по-видимому, определяется природой химических веществ (химической активностью) и углей. Предварительная обработка углей химическими веществами может изменять также состав и строение концевых кислородсодержащих групп, эфирных мостиков и характер межмолекулярных взаимодействий [14, 15]. Щелочи, карбонаты щелочных металлов, фосфорная кислота и т.п. можно рассматривать как активаторы, которые интенсифицируют трансформацию алифатических фрагментов, не затрагивая арильные -С-С- связи, удаляют кислород, водород и другие гетероатомы при одновременной карбонизации и активации при температурах 700 °С и ниже [16, 17].

На основании анализа работ по применению химических реагентов для активации различных видов углеродсодержащего сырья сделано предположение о возможности развития пористости получаемых сорбентов путем предварительной химической обработки исходных образцов коксов растворами различных реагентов. В качестве активирующих реагентов выбраны: гидроксид натрия (NaOH), который способствует образованию микропор, карбонат калия (K_2CO_3), выделяющий при высокотемпературной модификации газ-активатор, и ортофосфорная кислота (H_3PO_4), обладающая сильным дегидратирующим действием [8]. Химическая активация – нагревание углеродсодержащего сырья с гидроксидами щелочных металлов представляет собой эффективный процесс получения углеродных сорбентов с высокоразвитой пористой структурой. Такие материалы обладают высоким значением удельной поверхности, значительным суммарным объемом пор и объемом микропор [18-20]. Стоит отметить, что обработку углеродсодержащего сырья химическим активатором проводят в основном двумя методами: пропиткой или физическим смешением. При этом отмечено, что пропитка приводит к лучшим результатам.

В данном исследовании были испытаны следующие химические активаторы: гидроксид

натрия (10 %-ный водный раствор), карбонат калия (водные растворы различных концентраций от 0,1 до 50 мас. %), ортофосфорная кислота (водные растворы с концентрациями 17, 25, 33 и 50 мас. %).

Обработку нефтекоков проводили следующим образом. Пробы исходных нефтяных коксов погружали в раствор химического активатора (соотношение кокс : раствор составляло 1 : 5) и выдерживали в течение 30 мин, отфильтровывали и сушили при 105 °С в течение 2 ч. Карбонизацию полученного модифицированного образца проводили при различных температурах (500, 700 и 800 °С) методом термического удара и далее активировали перегретым водяным паром при температуре 800-900 °С.

Анализ полученных результатов показал, что применение в качестве активирующего агента гидроксида натрия приводит к повышению реакционной способности образца (в течение 20 мин активации степень обгара достигает 52%), однако при этом микропористая структура не развивается (удельная поверхность по БЭТ не превышала 12 м²/г).

Увеличение концентрации активирующего раствора карбоната калия от 0,1 до 50% и повышение температуры карбонизации до 800 °С приводит к возрастанию степени обгара от 28 до 44%, но при активации полученных карбонизатов перегретым водяным паром образцы выгорают на 97-98% за счет резкого увеличения реакционной способности. При концентрациях раствора карбоната калия в интервале значений 0,1-5,0 мас. % деструкция нефтяного кокса при температуре 500 °С практически не происходит, степень обгара находится на уровне 0,3-1,4%. Повышение температуры карбонизации до 700 °С позволяет достичь степени обгара 7,7-9,5%, что также не позволило получить пористые материалы с развитой поверхностью.

Карбонизация образцов нефтекокса, модифицированных растворами фосфорной кислоты различной концентрации при температуре 500 °С, не приводит к необходимой глубине деструкции вне зависимости от концентрации. Карбонизация при 800 °С приводит обгару со степенью 33,3-51%. Дальнейшая активация перегретым водяным паром в течение 60 мин при одинаковых условиях обеспечивает близкий выход активированного продукта – 33-40%. Параметры пористой структуры образцов, полученных при использовании фосфорной кислоты, приведены в табл. 3 и находятся на близком уровне для разных концентраций раствора активатора. По комплексу характеристик оптимальной концентрацией водного раствора в данном случае будет 17 мас. % ортофосфорной кислоты.

В результате такого подхода получены образцы сорбента с достаточно развитой пористой структурой (удельная площадь поверхности микропор достигает 400 м²/г и более, предельный объем адсорбционного пространства составляет порядка 0,14-0,19 см³/г. Характер пористой структуры полученных образцов активного угля ближе к структуре древесных углей. Доля микропор и их радиус достаточно близки к соответствующим величинам промышленного активного угля марки

БАУ и составляют 0,13-0,17 и 0,65-0,74 нм, соответственно.

Химическое модифицирование нефтяных коксов позволяет получать материалы с различной структурой. На микрофотографиях (рис. 2) видно, как при карбонизации структура нефтяного кокса (2-а) становится упорядоченной с узкими усадочными трещинами (2-б). А активация водяным паром способствует образованию большого объема микропор неправильной формы (2-в) с радиусом порядка 0,65-0,74 нм.

Таблица 3

Режим термообработки и характеристики пористой структуры образцов активированных углеродных материалов с предварительной химической обработкой фосфорной кислотой

Table 3. Heat treatment mode and characteristics of porous structure of samples of activated carbon materials with preliminary chemical treatment with phosphoric acid

Условия карбонизации				Условия активации, характеристики пористой структуры*							
С _{НЗРО4} , %	Температура, °С	Время, ч	Степень обгара, %	Время процесса, ч	Степень обгара, %	S _{бэт} , м ² /г	S _{ми} , м ² /г	W ₀ , см ³ /г	V _{ми} , см ³ /г	R _{ми} , нм	V _{ми} /V _Σ
17	800	2	33,3	1	67,9	377,7	431,7	0,1942	0,1534	0,65	0,17
25	800	2	39,9	1	60,7	282,5	333,4	0,1468	0,1161	0,71	0,13
33	800	2	51,0	1	65,6	288,2	333,4	0,1459	0,1185	0,70	0,13
50	800	2	49,4	1	53,5	342,6	392,7	0,1695	0,1396	0,69	0,16
50	-	-	-	1	62,9	147,6	172,3	0,0877	0,0612	0,74	0,07
БАУ(древесный)						-	-	0,27	0,207	0,64	0,13
ДАУ (каменноугольный)						-	-	0,32	0,28	0,71	0,40

Примечание: * S_{бэт} – удельная площадь поверхности по БЭТ; S_{ми} – удельная площадь поверхности микропор по методу Дубинина-Радушкевича; W₀ – предельный объем адсорбционного пространства; V_{ми} – объем микропор; R_{ми} – полуширина микропор по методу Дубинина-Радушкевича; V_Σ – суммарный объем пор

Note: * S_{bet} - BET specific surface area; S_{mi} is the specific surface area of micropores by the Dubinin-Radushkevich method; W₀ is the limiting volume of the adsorption space; V_{mi} is the volume of micropores; R_{mi} is the half-width of micropores by the Dubinin-Radushkevich method; V_Σ - total pore volume

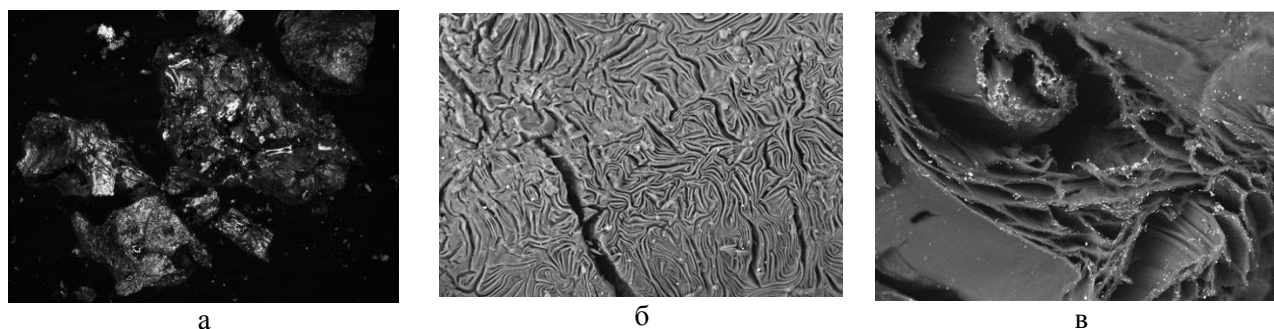


Рис. 2. Микрофотографии образцов кокса: а) исходный кокс марки КЭЛ; б) кокс марки КЭЛ, модифицированный фосфорной кислотой после карбонизации при 800 °С; в) кокс марки КЭЛ, модифицированный фосфорной кислотой после карбонизации и активации

Fig. 2. Micrographs of coke samples: а) CEL initial coke; б) CEL coke modified with phosphoric acid after carbonization at 800 °С; в) CEL coke modified with phosphoric acid after activation

Нефтяные коксы обладают плотной структурой тяжелых углеводородов и имеют малую степень кристалличности. Термическая карбонизация, известная и широко применяемая в технологии получения активных углей, не позволяет создать условия для формирования первичной пористости

у нефтекоксов. Применение активных агентов обезвоживающего типа, к которым относится ортофосфорная кислота, позволяет при шоковой термообработке обеспечить формирование основы пористости будущего активного угля. В литературе

встречаются ссылки на возможность использования H_3PO_4 в качестве активирующего агента в технологиях получения активных углей, однако промышленного применения эта технология не нашла. В литературе отсутствует информация о глубоких исследованиях механизма и химизма процессов, протекающих при термообработке углеродсодержащих материалов растворами H_3PO_4 . При получении активного угля на основе нефтяных коксов с повышенным содержанием летучих веществ использование ортофосфорной кислоты в качестве активатора осуществляется впервые.

ВЫВОДЫ

В результате исследований нефтяного кокса с повышенным содержанием летучих веществ как перспективного сырья для получения углеродных сорбентов показана возможность развития пористой структуры материала путем применения двухступенчатой термической обработки с предварительным химическим модифицированием.

Активный уголь, полученный на базе такого кокса путем предварительной пропитки водным раствором ортофосфорной кислоты (концентрация 17 мас. %), фильтрации и высушивания, с последующей шоковой карбонизацией при температуре 800 °С в инертной атмосфере и активацией в среде водяного пара при температуре 850-900 °С,

обладает достаточно высокой удельной поверхностью микропор (до 430 м²/г) и другими характеристиками пористой структуры, приближающимися к типичным промышленным образцам активных углеродных сорбентов. Таким образом, данный подход может служить одним из путей расширения квалифицированного использования нефтяного кокса.

Работа выполнена в рамках проекта по лоту шифр № 202005-595-001 по теме: «Поддержка и развитие ЦКП "Центр наукоёмких химических технологий и физико-химических исследований" научным оборудованием для обеспечения реализации исследовательских программ и проектов по перспективным научным направлениям Пермского Научно-образовательного центра "Рациональное недропользование"» (шифр заявки «2020-05595-0001- 009»). Уникальный идентификатор проекта RFMEFI62120X0038.

The work was carried out within the framework of the project for lot code No. 202005-595-001 on the theme: "Support and development of the Center for Collective Use" Center of Science-Intensive Chemical Technologies and Physicochemical Research "with scientific equipment to ensure the implementation of research programs and projects in promising scientific areas of the Perm Scientific and Educational Center "Rational Subsoil Use" "(application code" 2020-05595-0001-009 "). Unique project identifier RFMEFI62120X0038.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Чеботова В.И.** Глубина переработки нефти в России, Европе и США. *Устойч. развитие науки и образования*. 2020. № 3. С. 42–45.
2. **Рудин М.Г.** Переработка нефти в России. Состояние и перспективы. *Нефтехимия*. 2007. Т. 47. № 4. С. 269–275. DOI: 10.1134/S0965544107040032.
3. **Теляшев Э.Г., Хайрудинов И.Р., Ахметов М.М.** Нефтяной кокс в России – перспективные технологии. *Нефтепереработка*. 2006. № 4. С.66–71.
4. **Твердохлебов В.П., Храменко С.А., Бурюкин Ф.А., Павлов И.В., Прошкин С.Е.** Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства. *Журн. Сибир. фед. Ун-та. Сер.: Химия*. 2010. Т. 3. № 4. С. 369–386.
5. **Шакенев Р.К., Касенов А.Ж.** Применение нефтяного кокса в зависимости от его свойств. *Путь науки*. 2016. № 1. С. 11–13.
6. **Tagirov M.A., Zhirnov B.S., Gost'kov E.V., Fatkullin M.R., Mukhametzyanova E.G.** Activation of petroleum coke to obtain catalyst substrates. *Coke and Chemistry*. 2011. V 54. N 10. P. 379–382. DOI: 10.3103/S1068364X11100103.
7. **Олонцев В.Ф., Олонцев В.В.** Активные угли (получение и применение). Пермь: Перм. ЦНТИ. 2005. 88 с.
8. **Фарберова Е.А., Тиньяева Е.А., Кобелева А.Р.** Технология получения активных углей и их применение. Пермь: Изд-во ПНИПУ. 2018. 147 с.

REFERENCES

1. **Chebotova V.I.** Depth of oil refining in Russia, Europe and the USA. *Ustoichy. Razv.Nauki Obrazov.* 2020. N 3. P. 42–45 (in Russian).
2. **Rudin M.G.** Oil refining in Russia. Status and Prospects. *Neftekhimiya*. 2007. V. 47. N 4. P. 269–275 (in Russian). DOI: 10.1134/S0965544107040032.
3. **Telyashev E.G., Khairudinov I.R., Akhmetov M.M.** Oil coke in Russia - promising technologies. *Neftepererabotka*. 2006. N 4. P. 66–71 (in Russian).
4. **Tverdokhlebov V.P., Khramenko S.A., Buryukin F.A., Pavlov I.V., Proshkin S.E.** Petroleum coke for the aluminum industry. Technology and properties. *Zhurn. Sibir. Fed. Un-ta. Khimiya*. 2010. V. 3. N 4. P. 369–386 (in Russian).
5. **Shakenev R.K., Kasenov A.Z.** Application of petroleum coke depending on its properties. *Put' Nauki*. 2016. N 1. P.11–13 (in Russian).
6. **Tagirov M.A., Zhirnov B.S., Gost'kov E.V., Fatkullin M.R., Mukhametzyanova E.G.** Activation of petroleum coke to obtain catalyst substrates. *Coke Chem*. 2011. V 54. N 10. P. 379–382. DOI: 10.3103/S1068364X11100103.
7. **Olontsev V.F., Olontsev V.V.** Active carbons (production and use). Perm': Perm. TsNTI. 2005. 88 p. (in Russian).
8. **Farberova E.A., Tingaeva E.A., Kobleva A.R.** Technology for the production of active coals and their use. Perm': Izd-vo PNIPU. 2018. 147 p. (in Russian).

9. **Мухин В.М., Клущин В.Н.** Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2012. 307 с.
10. **Поконова Ю.В.** Углеродные адсорбенты и иониты из сополимера нефтяных асфальтитов. *Химия твердого топлива*. 2011. № 1. С. 42–46. DOI: 10.3103/S0361521911010113.
11. **Яблокова М.А., Пономаренко Е.А., Георгиевский Н.В.** Современные технологии и оборудование для утилизации мелких нетоварных фракций нефтяного кокса (Обзор). *Изв. СПбГТИ*. 2016. № 34. С. 67–78.
12. **Капустин В.М., Глаголева О.Ф.** Физико-химические аспекты формирования нефтяного кокса (обзор). *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 1. С. 3–12. DOI: 10.7868/S0028242116010032.
13. **Салихов Д.А., Дыскина Б.Ш.** Термическое обессеривание нефтяных коксов. *Путь науки*. 2015. № 1. С. 46–47.
14. **Savel'eva A.V., Ivanov A.A., Yudina N.V., Lomovskii O.I.** Composition and properties of humic acids from natural and mechanochemically oxidized brown coal. *Solid Fuel Chemistry*. 2015. V. 49. N 4. P. 201–205. DOI: 10.3103/S0361521915040096.
15. **Ломовский О.И.** Механохимия в решении экологических задач. *Экология. Сер. аналит. обз. мир. лит-ры*. 2006. № 79. С. 1–221.
16. **Чесноков Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П., Кузнецов Б.П.** Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы. *Журн. Сибир. фед. Ун-та. Сер.: Химия*. 2014. № 7. С. 42–53.
17. **Рабданова Д.И., Свешникова Д.А., Ахмедов И.Р., Гафуров М.М., Какасанов М.Г.** К вопросу получения активированных углей из растительного сырья Республики Дагестан. *Вестн. ДГУ*. 2019. Т. 34. № 4. С. 86–90. DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-4-86-90.
18. **Шендрик Т.Г., Тамаркина Ю.В., Хабарова Т.В., Кучеренко В.А.** Формирование пористой структуры бурого угля при термоллизе с гидроксидом калия. *Химия твердого топлива*. 2009. № 5. С. 51–55. DOI: 10.3103/S0361521909050097.
19. **Суринова С.И., Костомарова М.А., Головина Г.С.** Развитие пористой структуры углеродных адсорбентов в процессе активации. *Химия твердого топлива*. 1986. № 1. С. 118–121.
20. **Rambabu N., Azargohar R., Dalai A.K., Adjaye J.** Evaluation and comparison of enrichment efficiency of physical/chemical activations and functionalized activated carbons derived from fluid petroleum coke for environmental applications. *Fuel Proc. Technol.* 2013. V. 106. P. 501–510. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.09.019.
9. **Mukhin, V.M., Klushin V.N.** Production and use of carbon adsorbents. M.: RKhTU im. D.I. Mendeleeva. 2012. 307 p. (in Russian).
10. **Pokonova Yu.V.** Carbon adsorbents and ionites from the copolymer of oil asphaltites. *Khim. Tverdogo Topliva*. 2011. N 1. P. 42–46 (in Russian). DOI: 10.3103/S0361521911010113.
11. **Yablokova M.A., Ponomarenko E.A., Georgievsky N.V.** Modern technologies and equipment for recycling small non-commercial fractions of petroleum coke (Overview). *Izv. SPbGTI*. 2016. N 34. P. 67–78 (in Russian).
12. **Kapustin V.M., Glagoleva O.F.** Physicochemical aspects of petroleum coke formation (overview). *Neftekhimiya*. 2016. V. 56. N 1. P. 3–12 (in Russian). DOI: 10.1134/S0965544116010035.
13. **Salikhov D.A., Dyskina B.Sh.** Thermal desulfurization of petroleum cokes. *Put' nauki*. 2015. N 1. P. 46–47 (in Russian).
14. **Savel'eva A.V., Ivanov A.A., Yudina N.V., Lomovskii O.I.** Composition and properties of humic acids from natural and mechanochemically oxidized brown coal. *Solid Fuel Chem.* 2015. V. 49. N 4. P. 201–205. DOI: 10.3103/S0361521915040096.
15. **Lomovsky O.I.** Mechanochemistry in solving environmental problems. *Ekologiya. Ser. Analit. Obzоров Mirovoy Literatury*. 2006. N 79. P. 1–221 (in Russian).
16. **Chesnokov N.V., Mikova N.M., Ivanov I.P., Kuznetsov B.P.** Preparation of carbon sorbents by chemical modification of fossil coals and plant biomass. *Zhurn. Sibir. Fed. Unta. Khimiya*. 2014. N 7. P. 42–53 (in Russian).
17. **Rabadanova D.I., Sveshnikova D.A., Akhmedov I.R., Gafurov M.M., Kakaganov M.G.** To the issue of obtaining activated carbons from vegetal raw materials of the Republic of Dagestan. *Vestn. DGU*. 2019. V. 34. N 4. P. 86–90 (in Russian). DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-4-86-90.
18. **Shendrik T.G., Tamarkina Yu. V., Khabarova T.V., Kucherenko V.A.** Formation of porous structure of brown coal in thermolysis with potassium hydroxide. *Khim. Tverdogo Topliva*. 2009. N 5. P. 51–55 (in Russian). DOI: 10.3103/S0361521909050097.
19. **Surinova S.I., Kostomarov M.A., Golovina G.S.** Development of the porous structure of carbon adsorbents in the process of activation. *Khim. Tverdogo Topliva*. 1986. N 1. P. 118–121 (in Russian).
20. **Rambabu N., Azargohar R., Dalai A.K., Adjaye J.** Evaluation and comparison of enrichment efficiency of physical/chemical activations and functionalized activated carbons derived from fluid petroleum coke for environmental applications. *Fuel Proc. Technol.* 2013. V. 106. P. 501–510. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.09.019.

Поступила в редакцию 19.10.2020
Принята к опубликованию 02.02.2021

Received 19.10.2020
Accepted 02.02.2021